

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-271532

(43)公開日 平成 6 年(1994) 9 月27日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 381/12		7106-4H		
C 0 8 F 4/32		7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-80173

(22)出願日 平成 5 年(1993) 3 月15日

(71)出願人 000004307

日本曹達株式会社
東京都千代田区大手町 2 丁目 2 番 1 号

(72)発明者 高橋 栄治

千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達
株式会社機能製品研究所内

(72)発明者 村本 博雄

千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達
株式会社機能製品研究所内

(74)代理人 弁理士 東海 裕作 (外 1 名)

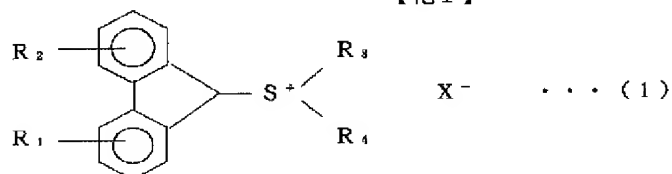
(54)【発明の名称】 新規スルホニウム塩化合物および重合開始剤

(57)【要約】

【目的】新規スルホニウム塩化合物の重合開始剤を提供する。

【構成】一般式(1)で表されるスルホニウム塩化合物及びその重合開始剤。

【化1】



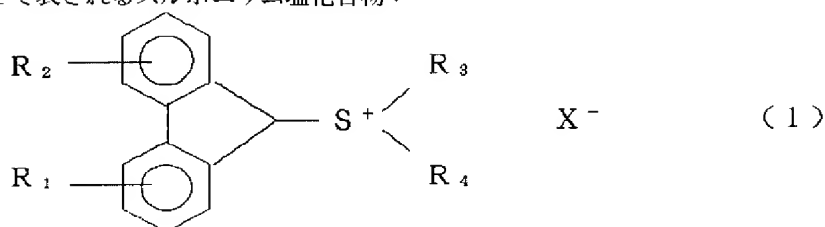
〔式中、R₁ , R₂ は、各々水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基又はアルコキシ基を表し、R₃ , R₄ は、各々アルキル基を表し、R₃ と R₄ は、一体となって結合してもよく、Xは、SbF₆ , AsF₆ , PF₆ 又はBF₄ を表す。〕

【効果】本発明の重合開始剤は、カチオン重合製化合物の重合開始剤として有効であり、加熱処理又は光照射することにより、極めて迅速に重合、硬化させることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記化1で表されるスルホニウム塩化合物*

*【化1】



〔式中、R₁、R₂ は、それぞれ水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基又はアルコキシ基を表し、R₃、R₄ は、それぞれアルキル基を表し、R₃ と R₄ は一体となって結合してもよく、Xは、SbF₆、AsF₆、PF₆ 又はBF₄ を表す〕

【請求項2】請求項1に記載のスルホニウム塩化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とするカチオン重合開始剤

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規スルホニウム塩化合物およびそれを含有するカチオン重合開始剤に関するものである。該重合開始剤を含有するカチオン重合性組成物は、加熱により短時間で硬化することができ、得られた硬化物は、優れた物性を有しているため成型樹脂、注型樹脂、塗料、接着剤、インキ等の材料として好適に用いられる。

【0002】

【従来の技術】従来、エポキシ樹脂の硬化剤として、二液系で広く利用されている活性なアミン含有化合物、カルボン酸無水物やメルカプト化合物がある。一方、エポキシ樹脂を一液系として硬化するには、フッ化ホウ素-モノエチルアミンがある。また、熱潜在性カチオン重合開始剤及びその組成物が記載されているものとして、特開昭58-37003号公報、特開昭63-223002号公報、特開昭56-152833号公報、特開平2-178319号公報、特開平3-171119号公報などが知られている。

【0003】活性なアミン含有化合物やカルボン酸無水物により、エポキシ樹脂を硬化する所謂二液系では、完全に各成分を混合する必要がある、硬化時間も数時間要する。また、反応が室温でも逐次的に起こるので、ポツ※

10※トライフが数時間から数日と短く、取り扱い上問題がある。

【0004】一方、エポキシ樹脂を一液系として硬化することができるフッ化ホウ素-モノエチルアミン系では、取り扱い上が便利ではあるが、硬化温度が160℃以上と高く、しかも完全硬化するのに1～8時間要するという問題がある。また、特開昭58-37003号公報に記載されているスルホニウム塩系の熱潜在性カチオン重合開始剤および、特開平2-178319号公報に記載されているビリジニウム塩系の熱潜在性カチオン重合開始剤では、一液系とすることができ、硬化時間も短いという特徴を有しているが、硬化温度が高いという問題点がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前に述べた事情からみてなされたもので、カチオン重合性化合物を加熱により、低温かつ短時間に硬化させることができる新規なカチオン重合開始剤を提供し、更に該開始剤を含む貯蔵安定性のある一液型カチオン重合組成物を得ると共に優れた物性を有する硬化物を提供することを目的としている。

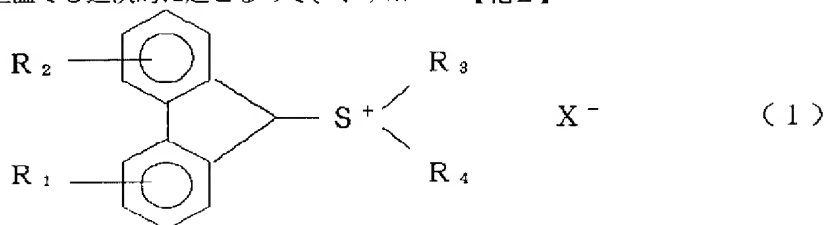
【0006】

【問題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意検討したところ、特定のスルホニウム塩化合物からなる重合開始剤を用いることで、低温かつ短時間にてカチオン重合性化合物を硬化することができ、更にその硬化物特性に優れた性能を与える新規重合開始剤を見出して本発明を完成するに至った。

【0007】以下、本発明を詳細に説明する。本発明のスルホニウム塩化合物は、下記の化2で表されるが、

【0008】

【化2】



【0009】上記一般式(1)において、R₁、R₂ は、それぞれ水素原子、メチル基、エチル基、プロピ

★ル基、イソプロピル基、ブチル基、t-ブチル基、ヘキシル基、c-ヘキシル基等のアルキル基、F、Cl、B

3

r, I等のハロゲン原子、ニトロ基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基等のアルコキシ基の群より選ばれた基であり、 R_3 、 R_4 は、それぞれメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、トールブチル基、ヘキシル基、c-ヘキシル基等のアルキル基の群より選ばれた基であり、また、 R_3 と R_4 は一体となって結合して、4〜7員環を形成していてもよく、Xは、 SbF_6 、 AsF_6 、 PF_6 又は BF_4 を表す。Xは、 SbF_6 、 AsF_6 、 PF_6 又は BF_4 であり、この内、 SbF_6 が好んで用いられる。

【0010】該スルホニウム塩化合物は、例えば、次の方法で得ることができる。9-ブロモフルオレン等の9-ハロフルオレンとジメチルスルフェド等のジアルキルスルフェドまたはテトラヒドロチオフェン等の環状スル

4

フィドとを等モルづつ、必要に応じてメタノール、アセトン、アセトニトリル等の不活性溶媒存在下にて室温〜80℃で数時間〜60日間反応させ、次いで、得られた固形物を水もしくは水-メタノール系等の水-有機溶媒系に溶解せしめ、六フッ化アンチモン酸ナトリウム等を加え激しく攪拌し、析出した液状液状または固形物の生成物を分離後、乾燥して得られる。

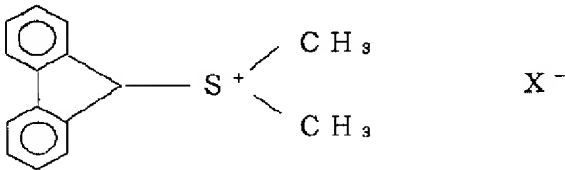
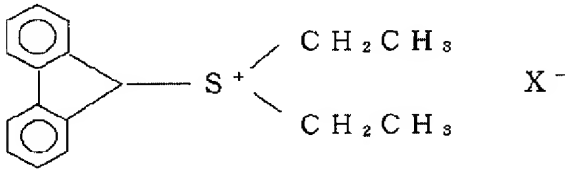
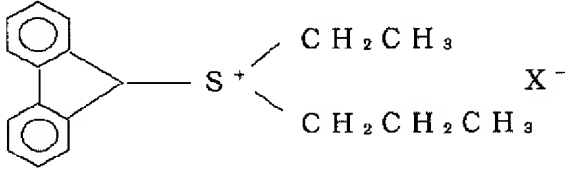
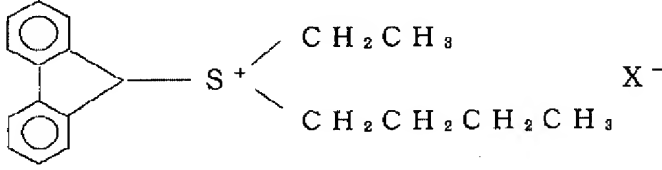
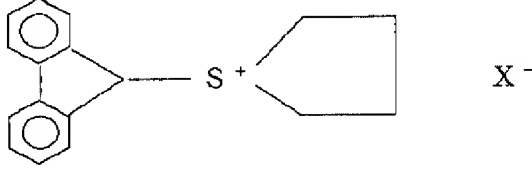
【0011】本発明の代表的なスルホニウム塩化合物として、下記表1に記載の化合物が例示される。但し、式中のXは SbF_6 、 AsF_6 、 PF_6 又は BF_4 である。

【0012】

【表1】

10

表 1

スルホニウム塩 化合物の番号	構 造 式 〔X : SbF_6 、 AsF_6 、 PF_6 又は BF_4 〕
(1)	
(2)	
(3)	
(4)	
(5)	

【0013】本発明において、重合開始剤である前記四級アンモニウム塩化合物は、カチオン重合性化合物と配合してカチオン重合組成物として用いられる。カチオン重合性化合物としては、次のような化合物が挙げられる。

(a) エポキシ基を有する化合物として、1, 1, 3-テトラデカジエンジオキサイド、リモネンジオキサイド、4-ビニルシクロヘキセンジオキサイド、(3, 4-エポキシシクロヘキシル)メチル-3, 4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、ジ(3, 4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、フェニルグリシジルエーテル、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ハロゲン化

40 *ビスフェノールA型エポキシ樹脂、o-, m-, p-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、多価アルコールのポリグリシジルエーテル等のエポキシ化合物

【0014】(b) ビニル化合物として、スチレン、 α -メチルスチレン、p-クロロメチルスチレン等のスチレン類；n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル類；アリルビニルエーテル、1-オクタヒドロナフチルビニルエーテル等のアルケニルビニルエーテル類；エチルビニルエーテル、1-メチル-2-プロペニルビニルエ

ーテル等のアルキニルビニルエーテル類；フェニルビニルエーテル、p-メトキシフェニルビニルエーテル等のアリールビニルエーテル類；ブタンジオールジビニルエーテル、トリエチレングリコールビニルエーテル、シクロヘキサジオールジビニルエーテル等のアルキルジビニルエーテル類；1,4-ベンゼンジメタノールジビニルエーテル、N-m-クロロフェニルジエタノールアミンジビニルエーテル、m-フェニレンビス（エチレングリコール）ジビニルエーテル等のアラールキルジビニルエーテル類；ハイドロキノンジビニルエーテル、レゾルシノールジビニルエーテル等のアリールジビニルエーテル類；N-ビニルカルバゾール、N-ビニルピロリドン等のカチオン重合性窒素含有化合物等

【0015】(c) ビシクロオルソエステル化合物として、1-フェニル-4-エチル-2,6,7-トリオキサビシクロ〔2,2,2〕オクタン、1-エチル-4-ヒドロキシメチル-2,6,7-トリオキサビシクロ〔2,2,2〕オクタン等

【0016】(d) スピロオルソカーボネート化合物として、1,5,7,11-テトラオキサスピロ〔5,5〕ウンデカン、3,9-ジベンジル-1,5,7,11-テトラオキサスピロ〔5,5〕ウンデカン等や1,4,6-トリオキサスピロ〔4,4〕ノナン、2-メチル-1,4,6-トリオキサスピロ〔4,4〕ノナン、1,4,6-トリオキサスピロ〔4,5〕デカン等のスピロオルソエステル化合物等である。

これらは、単独若しくは2種以上を併用して用いても差し支えない。(a)～(d)の内で、殊に(a)のエポキシ基を有する化合物が好んで使用される。

【0017】本発明において、前記スルホニウム塩化合物とカチオン重合性化合物との配合割合は、カチオン重合性化合物100部に対し、スルホニウム塩化合物0.01～20部、好ましくは0.1～10部の割合で配合する。このスルホニウム塩化合物量が少いとカチオン重合性化合物の硬化性が低下し、過剰であると硬化物の特性が低下する。

【0018】本発明のスルホニウム塩化合物を含有するカチオン重合組成物は、加熱により容易に硬化できる。熱硬化する場合は、30～200℃、好ましくは、50～180℃の範囲で使用される。

【0019】本発明のスルホニウム塩化合物を含有するカチオン重合組成物は、 α 線、 β 線、 γ 線、中性子線、X線、加速電子線のような電離性放射線によっても容易に短時間で硬化することができる。電離性放射線による硬化の場合は、通常0.5～60Mradの線量の範囲が使用でき、1～50Mradの範囲が好ましい。また、電離性放射線および熱を併用して硬化させることも可能である。

【0020】本発明のスルホニウム塩化合物を含有するカチオン重合組成物は、光によっても容易に短時間で硬

化することができる。また、本発明のスルホニウム塩化合物を含有するカチオン重合組成物にメトキシフェノールやフェノチアジン等の増感剤を併用すると、光硬化をより加速することができる。

【0021】本発明のスルホニウム塩化合物は一般に単独で使用されるが、他のカチオン重合開始剤と併用して用いることもできる。また、前記(a)のエポキシ基を有する化合物を用いる場合は、エポキシ樹脂の硬化剤として通常用いられている、フェノール系硬化剤、酸無水物類硬化剤等の硬化剤を性能が損なわない範囲内で併用して用いてもよい。

【0022】前記のカチオン重合性化合物に本発明の開始剤を配合して使用する際に、必要に応じて反応性希釈剤、硬化促進剤、溶剤、顔料、染料、カップリング剤、無機充填剤、炭素繊維ガラス繊維、界面活性剤等を添加して使用される。

【0023】

【実施例】以下、本発明を実施例、比較例により更に具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何等限定されるものではない。

<スルホニウム塩化合物の合成>

実施例1：9-フルオレニルジメチルスルホニウムヘキサフロロアンチモネートの合成

9-ブromoフルオレン6.13gとジメチルスルフィド6.21gを混合し、室温で17時間反応させた。得られた化合物をエーテルで洗浄し、40℃で減圧乾燥し、前駆体の9-フルオレニルジメチルスルホニウムブロマイドを得た。収率：57%

9-フルオレニルジメチルスルホニウムブロマイド3.07gを蒸留水10gとメチルエチルケトン（以下、MEKと言う）5gの混合溶液に溶解させ、六フッ化アンチモン酸カリウム3.30gを加え、よく攪拌した。この溶液に蒸留水40gを加え、よく攪拌して冷却した。析出した化合物を濾別し、40℃で減圧乾燥させた。収率：99%

このもののIRスペクトルデータは以下のとおりであった。

IR (KBr, cm^{-1}): 1606, 1478, 1454, 1429, 1336, 1043, 999, 790, 740, 656

【0024】実施例2：9-フルオレニルテトラメチレンスルホニウムヘキサフロロアンチモネートの合成

9-ブromoフルオレン7.35gとテトラヒドロチオフェン4.41gを混合し、50℃で10日間反応させた。得られた化合物をエーテルで洗浄し、40℃で減圧乾燥し、前駆体の9-フルオレニルテトラメチレンスルホニウムブロマイドを得た。収率：64%

9-フルオレニルテトラメチレンスルホニウムブロマイド3.33gを蒸留水15gとに溶解させ、六フッ化アンチモン酸カリウム3.30gを加え、よく攪拌し、冷

却した。析出した化合物を分別し、40℃で減圧乾燥させた。収率：97%

このもののIRスペクトルデータは以下のとおりであった。

IR (KBr, cm^{-1}): 2948, 1607, 1455, 1422, 784, 741, 660

【0025】＜硬化性テスト＞

(実施例3～実施例7) 実施例1と2で合成した化合物をプロピレンカーボネートに溶解させ、ERL-422

1 (UCC社製脂環型エポキシ) に純分として2.5部*10

表2

実施例	スルホニウム塩化合物	エポキシ樹脂	DSCピークの トップ温度 (°C)
実施例3	実施例1 合成品	REL-4221	102
実施例4	実施例2 合成品	同上	100
比較例1	比較試料1 合成品	同上	136

【0027】

※ ※【表3】

表3

実施例	スルホニウム塩化合物	エポキシ樹脂	DSCのトップピーク までの時間 (sec.)
実施例5	実施例1 合成品	REL-4221	14.0
実施例6	実施例1 合成品	同上	※ 9.1
実施例7	実施例2 合成品	同上	13.4
比較例2	比較試料1	同上	ピークを示さない

※ : 増感剤としてP-メトキシフェノールを2.5部加えた

【0028】DSC測定条件

DSC測定機器 : DSC220C (セイコー電子工業社製)

雰囲気 : 窒素ガス気流中 30ml/分

昇温速度 : 10°C/分

サンプル量 : 0.3~0.8mg

UV-DSC測定条件

DSC測定機器 : DSC220C (セイコー電子工業社製)

UV照射器 : 超高压水銀灯

雰囲気 : 窒素ガス気流中 30ml/分

測定温度 : 50°C

サンプル量 : 0.1~0.3mg

膜厚 : 2~10μm

照射時間 : 15分

照度 : 10mW/cm² (365nm ★50

★m)

【0029】(比較試料1) 本発明の対比として、ベンジルジメチルスルホニウムヘキサフロロアンチモネートを重合開始剤として用い、実施例と同様にしてERL-4221 (UCC社製脂環型エポキシ) に添加し、配合物を調整し(比較例1、2、比較例3、4)、DDSC及びUV-DSC測定を行い、DSC測定では発熱ピークのトップ温度、UV-DSC測定では光照射から発熱のトップピークまでの時間を求めた。これらの結果を前記の表2及び表3に示した。

【0030】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の新規スルホニウム塩化合物は、カチオン重合製化合物の重合開始剤として有効であり、表2及び表3に見られるように、加熱処理または光照射することにより、極めて迅速に重合、硬化させることができる。